

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-186713

(43)Date of publication of application : 14.07.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/09

G03G 9/087

(21)Application number : 09-304106

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 06.11.1997

(72)Inventor : OKADO KENJI
UKAI TOSHIYUKI

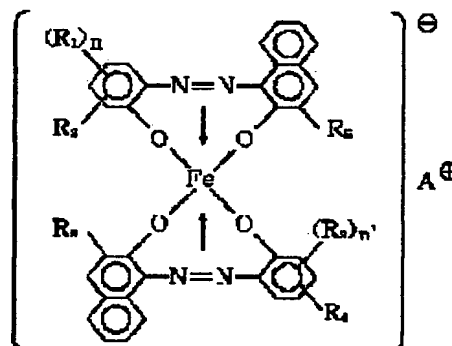
(30)Priority

Priority number : 08298385 Priority date : 11.11.1996 Priority country : JP

(54) NONMAGNETIC TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE, MANUFACTURE OF NONMAGNETIC TONER PARTICLE, AND IMAGE FORMING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner that has high coloring strength and good chargeability by having a nonmagnetic toner particle which is manufactured when a polymeric monomer composition containing at least a polymeric monomer, a specific carbon black, and a specific azo iron compound is polymerized in an aqueous medium.

SOLUTION: A nonmagnetic toner has a nonmagnetic toner particle obtained when a polymeric monomer composition containing a polymeric monomer and a coloring agent is polymerized in an aqueous medium, and carbon black with a DBP oil absorption of 110 to 200ml/100g, a specific surface area by nitrogen adsorption of 100m²/g or less, a volatile content of 2% or less, and average primary particle diameters of 20 to 60μm is used as the coloring agent. An azo iron compound as a dispersing agent has a compound represented by the formula. In the formula, R₁, R₃ represent hydrogen atom, C₁ to C₁₈ alkyl group or the like, (n), (n') represent integers of 1 to 3, R₂, R₄ represent hydrogen atom, nitro group, R₅, R₆ represent hydrogen atom, halogen atom or the like, X represents hydrogen atom, lower alkyl group or the like, and A⁺ represents hydrogen ion, sodium ion, or the like.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3352369

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-186713

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月14日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08
9/09
9/087

G 0 3 G 9/08 3 6 5
3 6 1
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数55 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平9-304106

(22) 出願日 平成9年(1997)11月6日

(31) 優先権主張番号 特願平8-298385

(32) 優先日 平8(1996)11月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 鶴岡 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

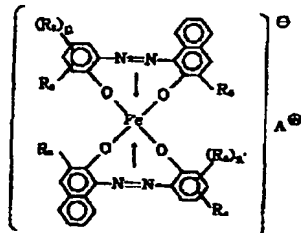
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用非磁性トナー、非磁性トナー粒子の製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

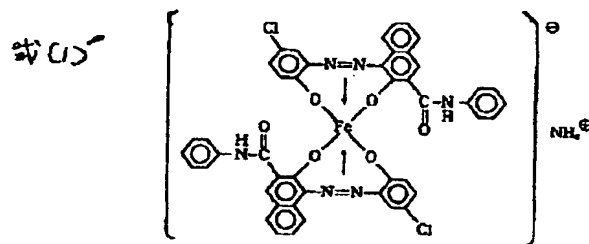
【課題】 着色力が高く、帯電性が良好な静電荷像現像用トナーを提供することである。

【解決手段】 重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で重合することにより製造された非磁性トナー粒子を有する静電荷像現像用非磁性トナーにおいて、該カーボンブラックは、DBP吸油量が110~200ml/100g、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が20~60μmであり、該アゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする。

一般式(1)



前記一般式(1)のアゾ系鉄錯体化合物の代表的な具体例としては、式(1)



等がある。

【特許請求の範囲】

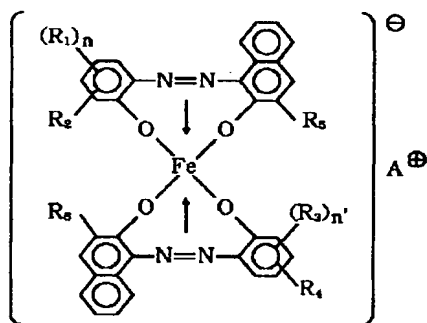
【請求項1】 重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で重合することにより製造された非磁性トナー粒子を有する静電荷像現像用非磁性トナーにおいて、

該カーボンブラックは、DBP吸油量が110～200 ml/100g、窒素吸着による比表面積が100 m²/g以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が20～60 μmであり、

該アゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする静電荷像現像用非磁性トナー。

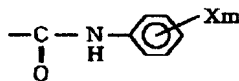
【化1】

一般式(1)



〔R₁及びR₂は、水素原子、C₁～₁₀のアルキル基、C₂～₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₃及びR₄は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、水素原子又はニトロ基を示し、R₇及びR₈は同じ或いは異なっており、R₉及びR₁₀は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アニリド基、C₁～₁₀のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【化2】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₃及びR₄は、同一或いは異なっており、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項2】 該カーボンブラックは、DBP吸油量が120～180 ml/100gであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項3】 該カーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が30～90 m²/gであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項4】 該カーボンブラックは、揮発分が0.1～1.8%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

10 【請求項5】 該カーボンブラックは、平均一次粒径が25～55 μmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項6】 該非磁性トナー粒子は、該カーボンブラックの含有量A(重量%)及びアゾ系鉄化合物の含有量B(重量%)を有しており、該含有量A及びBは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 50$$

を満たすことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

20 【請求項7】 該非磁性トナー粒子は、該カーボンブラックの含有量A(重量%)及びアゾ系鉄化合物の含有量B(重量%)を有しており、該含有量A及びBは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 38$$

を満たすことを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

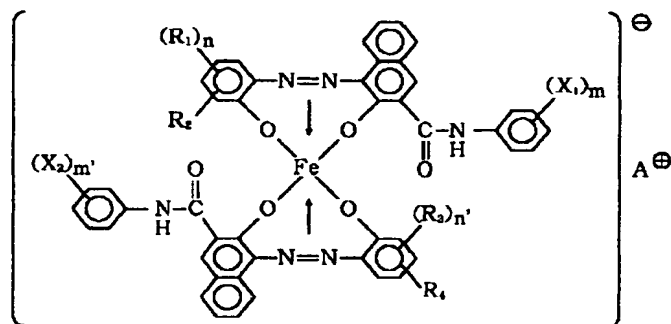
【請求項8】 該非磁性トナー粒子における該カーボンブラックの含有量Aが2～20重量%であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

30 【請求項9】 該非磁性トナー粒子におけるアゾ系鉄化合物の含有量Bが0.1～3.0重量%であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項10】 該一般式(1)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

40 【請求項11】 該アゾ系鉄化合物は、下記一般式(2)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【化3】

3
一般式(2)

[X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1~3の整数を示し、R₁及びR₂は、水素原子、C₁~₁₀のアルキル基、C₁~₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁~₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₃及びR₄は同じ或いは異なっており、n及びn'は1~3の整数を示し、R₂及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項12】 該非磁性一般式(2)におけるXは、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項11に記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項13】 該非磁性トナー粒子は、2~10μmの重量平均粒径を有していることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項14】 該非磁性トナー粒子は、4μm以下の粒径のトナー粒子を25個数%以下含有し、且つ10.1μm以上のトナー粒子を2.0体積%以下含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項15】 該非磁性トナーは、20Am²/kg以下の飽和磁化を有することを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項16】 該非磁性トナー粒子は、ワックス成分をさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項17】 該非磁性トナー粒子は、極性官能基を含む高分子重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項18】 該非磁性トナー粒子は、該アゾ系鉄化合物以外の荷電制御剤をさらに含有していることを特徴

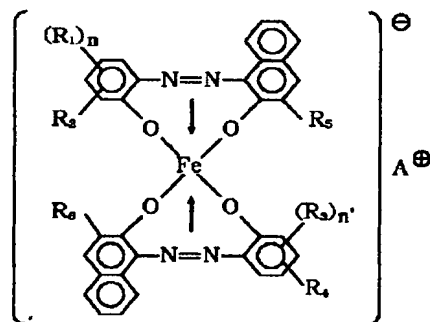
とする請求項1乃至16のいずれかに記載の静電荷像現像用非磁性トナー。

【請求項19】 少なくとも第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を混合して、該重合性単量体中に該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物が分散された分散液を調製する工程；少なくとも得られた分散液及び第2の重合性単量体を混合して、重合性単量体を調製する工程；及び得られた重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することにより非磁性トナー粒子を製造する工程を有する非磁性トナー粒子の製造方法であって、

該カーボンブラックは、DBP吸油量が110~200ml/100g、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が20~60nmであり、

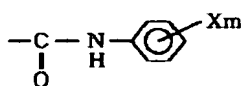
該アゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする非磁性トナー粒子の製造方法。

【化4】
一般式(1)



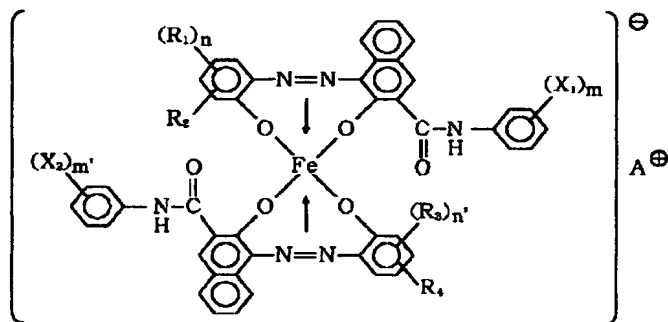
[R₁及びR₂は、水素原子、C₁~₁₀のアルキル基、C₁~₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁~₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₃及びR₄は同じ或いは異なっており、n及びn'は1~3の整数を示し、R₅及びR₆は、水素原子又はニトロ基を示し、R₂及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アニリド基、C₁~₁₀のアルキル基、アルケニル基、アルアル

キル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は
〔化5〕



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₁及びR₂は、同一或いは異なっており、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

一般式(2)



〔X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R₁及びR₂は、水素原子、C₁～₁₈のアルキル基、C₂～₁₈のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₈のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₂は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₃及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項22】 該一般式(2)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項21に記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項23】 該分散液は、該第1の重合性単量体100重量部に対して、10～40重量部の該カーボンブラック及び0.2～5重量部の該アゾ系鉄化合物を含有していることを特徴とする請求項19乃至22のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項24】 該分散液は、100～2000センチポイズの粘度を有していることを特徴とする請求項19乃至23のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項25】 該重合性単量体組成物は、該分散液100重量部に対して、該第2の重合性単量体を20～1

【請求項20】 該一般式(1)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項19に記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項21】 該アゾ系鉄化合物は、下記一般式(2)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項19に記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【化6】

00重量部含有していることを特徴とする請求項19乃至24のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項26】 該重合性単量体組成物は、該カーボンブラックを2～20重量%及び該アゾ系鉄化合物を0.1～3.0重量%含有していることを特徴とする請求項19乃至25のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

30 【請求項27】 該カーボンブラックは、DBP吸油量が120～180ml/100gであることを特徴とする請求項19乃至26のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項28】 該カーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が30～90m²/gであることを特徴とする請求項19乃至27のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項29】 該カーボンブラックは、揮発分が0.1～1.8%であることを特徴とする請求項19乃至28のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項30】 該カーボンブラックは、平均一次粒径が25～55μmであることを特徴とする請求項19乃至29のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項31】 該非磁性トナー粒子は、2～10μmの重量平均粒径を有していることを特徴とする請求項19乃至30のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項32】 該重合性単量体組成物は、ワックス成分をさらに含有していることを特徴とする請求項19乃至

至31のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項33】 該重合性単量体組成物は、極性官能基を含む高分子重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項19乃至32のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項34】 該重合性単量体組成物は、該アゾ系鉄化合物以外の荷電制御剤をさらに含有していることを特徴とする請求項19乃至33のいずれかに記載の非磁性トナー粒子の製造方法。

【請求項35】 潜像保持体に保持される静電潜像を、非磁性トナーにより現像して、トナー画像を形成する工程；該潜像保持体に形成されたトナー画像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する工程；及び該記録材上に転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法において、

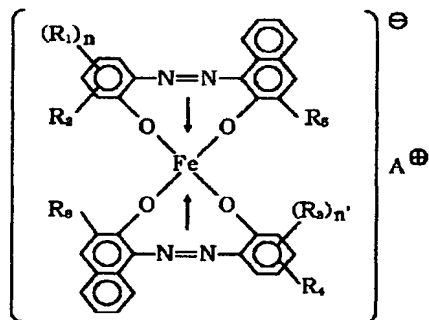
該非磁性トナーは、重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で重合することにより製造された非磁性トナー粒子を有しており、

該カーボンブラックは、DBP吸油量が110～200 ml/100g、窒素吸着による比表面積が100 m²/g以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が20～60 nmであり、

該アゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする画像形成方法。

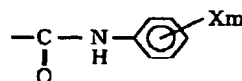
【化7】

一般式(1)



【R₁及びR₂は、水素原子、C₁～₁₀のアルキル基、C₂～₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₃及びR₄は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₅及びR₆は、水素原子又はニトロ基を示し、R₇及びR₈は同じ或いは異なっており、R₉及びR₁₀は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アニリド基、C₁～₁₀のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【化8】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R₁及びR₂は、同一或いは異なっており、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

10 【請求項36】 該カーボンブラックは、DBP吸油量が120～180 ml/100gであることを特徴とする請求項35に記載の画像形成方法。

【請求項37】 該カーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が30～90 m²/gであることを特徴とする請求項35又は36に記載の画像形成方法。

【請求項38】 該カーボンブラックは、揮発分が0.1～1.8%であることを特徴とする請求項35乃至37のいずれかに記載の画像形成方法。

20 【請求項39】 該カーボンブラックは、平均一次粒径が25～55 nmであることを特徴とする請求項35乃至38のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項40】 該非磁性トナー粒子は、該カーボンブラックの含有量A(重量%)及びアゾ系鉄化合物の含有量B(重量%)を有しており、該含有量A及びBは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 50$$

を満たすことを特徴とする請求項35乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

30 【請求項41】 該非磁性トナー粒子は、該カーボンブラックの含有量A(重量%)及びアゾ系鉄化合物の含有量B(重量%)を有しており、該含有量A及びBは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 38$$

を満たすことを特徴とする請求項35乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 該非磁性トナー粒子における該カーボンブラックの含有量Aが2～20重量%であることを特徴とする請求項35乃至41のいずれかに記載の画像形成方法。

40 【請求項43】 該非磁性トナー粒子におけるアゾ系鉄化合物の含有量Bが0.1～3.0重量%であることを特徴とする請求項35乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 該一般式(1)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項35乃至43のいずれかに記載の画像形成方法。

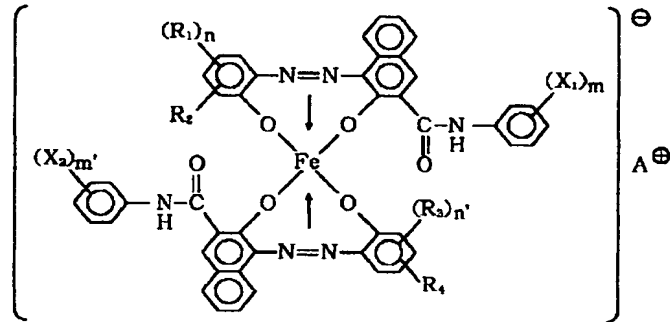
【請求項45】 該アゾ系鉄化合物は、下記一般式

50 (2)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項

35乃至44のいずれに記載の画像形成方法。

* * 【化9】

一般式 (2)



〔X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R₁及びR₂は、水素原子、C₁～₁₀のアルキル基、C₂～₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁～₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₂は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R₃及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。〕

【請求項46】 該一般式(2)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項45に記載の画像形成方法。

【請求項47】 該非磁性トナー粒子は、2～10μmの重量平均粒径を有していることを特徴とする請求項35乃至46のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項48】 該非磁性トナー粒子は、4μm以下の粒径のトナー粒子を25個数%以下含有し、かつ10.1μm以上のトナー粒子を2.0体積%以下含有していることを特徴とする請求項35乃至47のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項49】 該非磁性トナーは、20Am²/kg以下の飽和磁化を含有することを特徴とする請求項35乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 該非磁性トナー粒子は、ワックス成分をさらに含有していることを特徴とする請求項35乃至49のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 該非磁性トナー粒子は、極性官能基を含む高分子重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項35乃至50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 該非磁性トナー粒子は、該アゾ系鉄化合物以外の荷電制御剤をさらに含有していることを特徴とする請求項35乃至51のいずれかに記載の画像形成

方法。

【請求項53】 該トナー画像は、該非磁性トナー粒子及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像であることを特徴とする請求項35乃至52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 該トナー画像は、該非磁性トナー粒子、シアントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像であることを特徴とする請求項35乃至52のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項55】 該潜像保持体は、電子写真用感光体からなることを特徴とする請求項35乃至54のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法に用いられる静電荷現像用非磁性トナー及び非磁性トナー粒子の製造方法、さらに該トナーを用いる画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真プロセスを用いる現像剤は、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂又はエポキシ樹脂の如き結着樹脂に着色剤や荷電制御剤さらには離型剤を加え熔融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉砕し、さらに過剰の微粉及び粗粉を分級器を用いて除去する粉砕法による製造方法が一般的である。しかしながら、最近の更なる高画質化に伴いトナーを更に小粒径化することが必要になってきた。

【0003】コールターカウンターにより測定した重量平均粒径が7μm以下になるに従い、従来では問題にならなかった使用原材料の均一分散性や効率の高い粉砕性、更にはシャープな粒度分布にトナーを分級することが極めて難しくなる傾向にある。

【0004】これら粉砕法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報により懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法が提案されている。懸濁重合法においては重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御

剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調製した後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、たとえば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る方法である。

【0005】この製造方法は、粉碎工程を経ないためトナー粒子に脆性を付与せしめる必要がなく、更に従来の粉碎法では使用することが困難であった低軟化点物質を多量に使用することができることから材料の選択幅が広がる。トナー粒子表面に疎水性の材料である離型剤や着色剤が露出しずらく、このためトナー担保持部材、感光体、転写ローラー及び定着器への汚染が少ないという特徴を有しており、最近注目されている。

【0006】更に近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが実用化され、トナーにおいては画像忠実性／離型性／色再現性の如き特性をさらに向上させる必要が生じてきた。

【0007】画像忠実性に求められる要求品質として、デジタルフルカラー複写機においては白黒複写機と較べ多量のトナーを感光体から転写材に転写させる必要があることや、従来の更なる高画質化に対応すべくより微小ドットに対応したトナーの微小粒径化の要求が予想され、この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径のトナー粒子が製造できる重合法は優れた特性を有している。

【0008】しかし、前記重合法でトナー粒子を作製する際、着色剤としてカーボンブラックを使用した場合、問題が多く発生した。

【0009】第一に、カーボンブラックは表面にキノン基の如き、重合性単量体の重合性を阻害する官能基を持ち、そのため重合速度は小さくなり、重合度が上がらず、造粒時に粒子が不安定となり、凝集、合一を引き起こし、粒子として取り出すのが困難になる。

【0010】第二に、カーボンブラックを重合性単量体中に分散する際、カーボンブラックは他の顔料と比較して一次粒径が小さく、比表面積が大きく、更にストラクチャー構造をとっているため、非常に分散し難く、粒子内で滞在したり、カーボンブラックを含有していない粒子が発生し易くなる。

【0011】第三に、カーボンブラックは導電性があるために、トナー表面の電荷がリークしやすく、現像時にカブリ、トナー飛散の如き問題が生じやすい。

【0012】これらの問題点を解決するために、例えば重合性阻害に対しては、特開昭56-116044号公報のように、表面をグラフト化したカーボンブラックを使用する方法及び特開昭63-210849号公報のようにアルミニウムカップリング剤で表面処理したカーボンブラックを使用する方法等がある。しかしながら、これらの方法はカーボンブラックを表面処理するための工程が煩雑で手間が掛かり、製造費用がかさみ、工業的に

は採用は困難である。

【0013】分散性に関しては、特開昭64-35457号公報及び特開平1-145664号公報で、特定の分散剤を使用して分散性を向上させる方法が提案されているが、十分に解決されたとは言えない状況である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用非磁性トナー、非磁性トナー粒子の製造方法及び画像形成方法を提供することである。

【0015】本発明の目的は、着色力が高く、帯電性が良好な静電荷像現像用トナー及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

【0016】本発明の目的は、重量平均粒径が小さく、且つ粒度分布がシャープな静電荷像現像用非磁性トナー及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

【0017】本発明の目的は、重合法でトナーを作製する際に、安定した粒子が得られ、着色力が高く、帯電性が良好な非磁性トナー粒子の製造方法を提供することである。

【0018】本発明の目的は、重合法でトナーを作製する際、安定した粒子が得られ、着色力が高く、帯電性が良好な静電荷像現像用非磁性トナーを提供することである。

【0019】本発明の目的は、重量平均粒径が小さく、且つ粒度分布がシャープな非磁性トナー粒子の製造方法を提供することである。

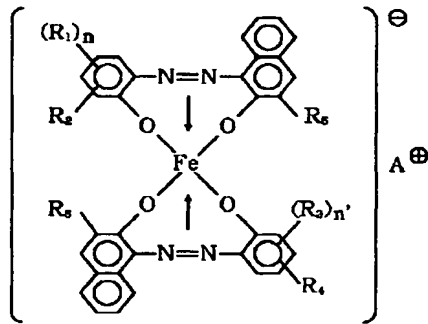
【0020】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で重合することにより製造された非磁性トナー粒子を有する静電荷像現像用非磁性トナーにおいて、該カーボンブラックは、DBP吸油量が $110 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、窒素吸着による比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が $20 \sim 60 \text{ nm}$ であり、該アゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする静電荷像現像用非磁性トナーに関する。

【0021】

【化10】

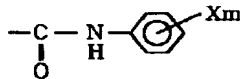
一般式 (1)



〔 R_1 及び R_2 は、水素原子、 $C_1 \sim 10$ のアルキル基、 $C_2 \sim 10$ のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim 10$ のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、 R_1 及び R_2 は同じ或いは異なっており、 n 及び n' は1~3の整数を示し、 R_3 及び R_4 は、水素原子又はニトロ基を示し、 R_5 及び R_6 は同じ或いは異なっており、 R_7 及び R_8 は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、アニリド基、 $C_1 \sim 10$ のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【0022】

【化11】



を示し、 X は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、 m は1~3の整数を示し、 R_7 及び R_8 は、同一或いは異なっており、 A^+ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【0023】また、本発明は、少なくとも第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を混合して、該重合性単量体中に該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物が分散された分散液を調製する工程；少なくとも得られた分散液及び第2の重合性単量体を混合して、重合性単量体を調製する工程；及び得られた重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することにより非磁性トナー粒子を製造する工程を有する非磁性トナー粒子の製造方法であって、該カーボンブラックは、DBP吸油量が110~200ml/100g、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、揮発分が2%以下及び平均一次粒径が20~60nmであり、該アゾ系鉄化合物は、上記式(1)で示される化合物を有することを特徴とする非磁性トナー粒子の製造方法に関する。

【0024】さらに、本発明は、潜像保持体に保持される静電潜像を、非磁性トナーにより現像して、トナー画像を形成する工程；該潜像保持体に形成されたトナー画

像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する工程；及び該記録材上に転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法において、該非磁性トナーとして、上記の非磁性トナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0025】本発明者は、鋭意検討の結果、特定の物性のカーボンブラックと特定のアゾ系鉄化合物を併用することにより、カーボンブラックの重合性単量体に対する分散性が飛躍的に上がり、着色力、製造安定性が改善される。さらに、カーボンブラックの分散性が向上するため、比表面積の小さい、揮発分の少ないカーボンブラックを使用することができるようになり、この比表面積が少なく、且つ揮発分の少ないカーボンブラックを使用することで重合法によりトナー粒子を製造する際に、重合阻害性を防止することができ、粒度分布のシャープなトナーを製造することができる。加えて、カーボンブラックのトナー粒子中での分散性向上の達成により、吸油量の大きいカーボンブラックで問題となる導電性が高まることによるトナーの帯電性能の低下を解決し、通常のカーボンブラック使用時よりも優れた帯電性を得られることを見出したのである。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、非磁性トナーは、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含む重合性単量体組成物を水系媒体中で重合して得られる非磁性トナー粒子を有しており、着色剤としてDBP吸油量が110~200ml/100g、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、揮発分が2%以下、平均一次粒径が20~60nmのカーボンブラックを用い、分散剤として特定のアゾ系鉄化合物を用いることである。

【0027】前述したように、カーボンブラックは他の顔料と比較して分散しがたい顔料であり、特に重合性単量体に分散させる場合、十分な剪断力が掛からないことから分散が非常に困難であった。この課題に対して、本発明者は、特定のアゾ系鉄化合物と、従来よりも吸油量の大きいカーボンブラックを併用することで解決したのである。

【0028】本発明に用いられるカーボンブラックのように吸油量が高く長ストラクチャーのカーボンブラックは、導電性が非常に高いため、トナーの帯電特性を悪化させ易く、電子写真用トナーには通常使用されなかった。

【0029】しかしながら、本発明者は、特定のアゾ系鉄化合物を分散剤に使用した場合、従来使用されていたカーボンブラックよりもはるかに重合法で製造されたトナー粒子中での分散性が向上し、その結果トナー粒子中での導通経路が遮断され、逆に従来のカーボンブラックを含有するトナーよりも帯電特性に優れることを見出したのである。

【0030】懸濁重合トナーを製造する際には、顔料を

十分に分散させるために、使用する重合性単量体中に少なくとも前記の特定なカーボンブラックと、前記の特定なアゾ系鉄化合物を前分散するマスターバッチ工程を行うと、カーボンブラックを重合性単量体に対して、より高濃度で分散することができるため、分散液に剪断力がより掛け易くなり、カーボンブラックの分散効果が大きくなることから、特に好ましい。

【0031】図1は、本発明に用いられる特定なカーボンブラックと特定なアゾ系鉄化合物をスチレン単量体中で分散したときの分散液の粘度の変化を示している。図1からも明らかなように、アゾ系鉄化合物の添加量を増やすことにより、分散液粘度が飛躍的に増大し、カーボンブラックが安定して分散していることがわかる。

【0032】図2は、平均一次粒径20～60μmのカーボンブラックにおいて、一定量のアゾ系鉄化合物を添加しスチレン単量体中で分散したときの、カーボンブラックの吸油量と粘度の関係を示している。この図2から、110ml/100g以上の吸油量のカーボンブラックの方が粘度が高く、重合性単量体に対する分散性がよいことが示されている。しかしながら、吸油量が200ml/100gを超えると、粘度が高くなりすぎ、マスターバッチによる分散液の作製時に分散液の取り出しが難しくなり、さらに、懸濁重合時の造粒性に問題が発生する。さらに、製造されたトナーにおいては、カーボンブラックの吸油量が110ml/100g未満の場合には、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色性やトナーの帯電量の低下が生じ易くなり、カーボンブラックの吸油量が200ml/100gを超える場合には、トナー表面の導電性が高くなりすぎ、特に高湿下での帯電が低下してしまい好ましくなく、

【0033】このカーボンブラックの吸油量は、好ましくは120～180ml/100g、さらに好ましくは120～160ml/100gであることが良い。

【0034】さらに、本発明に用いられるカーボンブラックは、通常のトナーに使用されているものよりも比表面積及び揮発分が少ないものである。比表面積が小さく、揮発分が少ないカーボンブラックは、重合阻害性の官能基が少ないことから、重合阻害性が低い利点がある。

【0035】よって、本発明に用いられるカーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、好ましくは90～30m²/g、さらに好ましくは90～40m²/gであることが良く、さらに、揮発分が2%以下、好ましくは0.1～1.8%、より好ましくは0.1～1.7%であることが良い。

【0036】カーボンブラックの窒素吸着による比表面積が、100m²/gよりも大きい場合には重合阻害が生じやすくなる。さらに、カーボンブラックの揮発分が2%を超える場合には、カーボンブラック表面に重合阻

害基が多数存在するため、使用に適さない。

【0037】本発明に用いられるカーボンブラックは、平均一次粒径が20～60μm、好ましくは25～55μm、さらに好ましくは25～45μmであることが良い。

【0038】カーボンブラックの平均一次粒径が、20μmよりも小さい場合には、本発明に用いる特定のアゾ系鉄化合物と併用した場合、粘度が大きくなりすぎ、使いこなすのが困難であり、さらに、平均一次粒径が非常に微細なため、十分な分散性が得られにくい。さらに、カーボンブラックの平均一次粒径が60μmより大きい場合は、良好に分散してもトナーの着色力が低くなりすぎ、着色力をあげるために、多量に使用すると、トナーの帯電が低下してしまい使用に適さない。

【0039】本発明者らの検討によると、トナー粒子の重量に対し、前記カーボンブラックの含有量A[w t %]と、前記アゾ系鉄錯体化合物の含有量B[w t %]が、好ましくは下記関係

$$3 \leq A/B \leq 50$$

を満たすことが良く、さらに好ましくは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 38$$

を満たすことが良い。

【0040】カーボンブラックに対してアゾ系鉄化合物が少なすぎると、図1からも明らかなように粘度が上がらず、カーボンブラックが安定して分散され難い。この場合、時間の経過とともにカーボンブラックが沈殿し、この分散液を使用してトナーを作製すると十分な着色力が得られ難い。

【0041】カーボンブラックに対してアゾ系鉄化合物が多すぎると、アゾ系鉄化合物が二次凝集を起こし易く、分散性が低下するとともに、この二次凝集体が重合阻害を起こし易く、トナー粒子として取り出すのが困難となる。

【0042】本発明において、トナー粒子の重量に対するカーボンブラックの含有量A[重量%]が、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%、さらに好ましくは5～13重量%であることが、高画像濃度とトナーの帯電安定性、カーボンブラックの均一分散性の点で良い。

【0043】カーボンブラックの含有量Aが2重量%未満の場合には、トナーとしての着色力が低く、高画像濃度が達成できず、20重量%を超える場合には、本発明のアゾ系鉄化合物を使用しても、均一な分散性が達成されず、結果として、カブリ、トナー飛散の抑制等が悪化してしまう。

【0044】本発明において、トナー粒子の重量に対するアゾ系鉄化合物の含有量B[重量%]が、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.3～2.0重量%、さらに好ましくは0.5～1.5重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラ

ックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0045】アゾ系鉄化合物の含有量Bが0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がらずに、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはり、カーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

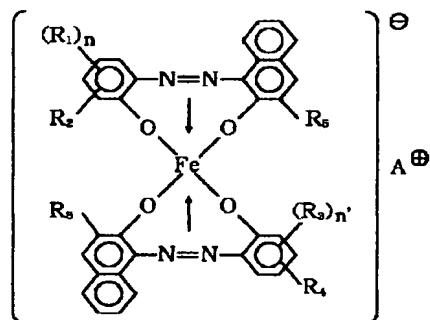
【0046】前述のように、本発明者は、通常使用されなかった吸油量が高く且つ長いストラクチャーのカーボンブラックを、特定のアゾ系鉄化合物と併用することで、従来のカーボンブラックを使用した懸濁重合トナーよりも優れた電子写真特性を得ることに成功したのである。

【0047】本発明で使用するアゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示す錯体構造を有している。

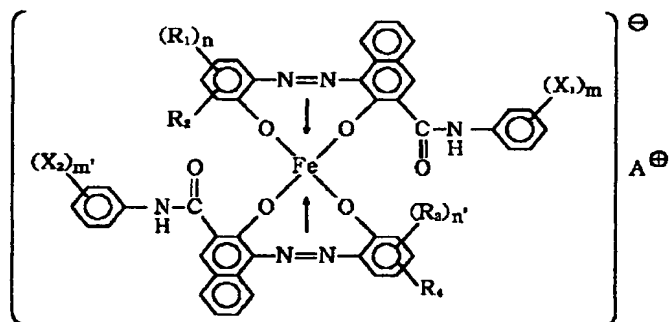
【0048】

【化12】

一般式(1)



一般式(2)

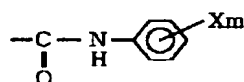


〔X₁及びX₂は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X₁及びX₂は同じ或いは異なっており、m及びm'は1~3の整数を示し、R₁及びR₂は、水素原子、C₁~₁₀のアルキル基、C₂~₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁~₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₂は同じ或いは異なっており、n及びn'は1~3の整数を示し、R₃及びR₄は水素原子又はニトロ基を示し、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウム

*〔R₁及びR₂は、水素原子、C₁~₁₀のアルキル基、C₂~₁₀のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C₁~₁₀のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R₁及びR₂は同じ或いは異なっており、n及びn'は1~3の整数を示し、R₃及びR₄は、水素原子又はニトロ基を示し、R₃及びR₄は同じ或いは異なっており、R₅及びR₆は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C₁~₁₀のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【0049】

【化13】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1~3の整数を示し、R₅及びR₆は、同一或いは異なっており、A⁺は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【0050】上記一般式(1)で示される化合物において、特に下記一般式(2)が、本発明の重合性単量体中への分散性及び水系媒体中でトナー表面へ存在しやすく、トナー粒度分布がシャープになる点で好ましい。

【0051】

【化14】

イオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【0052】前記アゾ系鉄化合物はトナーにおいて負荷電制御剤としても用いられる。このアゾ系鉄化合物は公知的手段により合成できる。

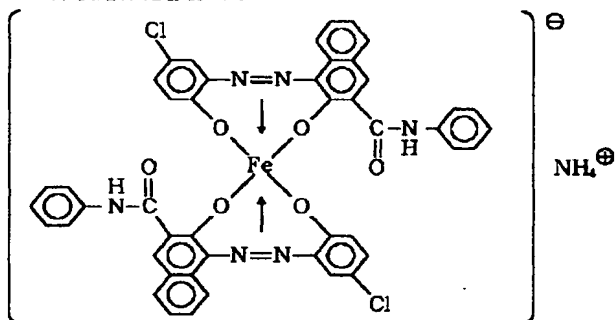
【0053】本発明者の検討によれば、上記の一般式(1)で示されるアゾ系鉄化合物が、重合性単量体中で特定なカーボンブラックの分散性を向上させるメカニズムは以下の通りであると考えている。

【0054】すなわち、本発明のアゾ系鉄化合物は、重合性単量体に対して適度な濡れ性を有しており、発泡等

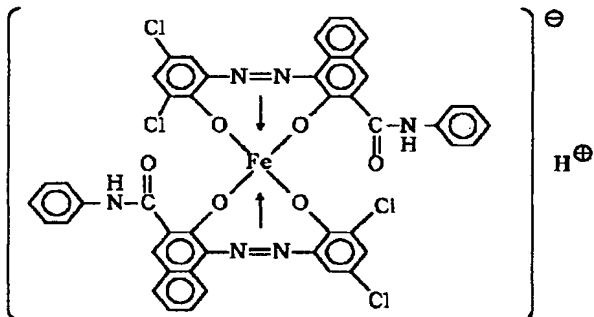
の問題もないためにカーボンブラックの分散液粘度が安定にコントロールできるために、カーボンブラックを分散させるための製造ラチチュードが広く、短時間で均一な分散状態が達成される。

【0055】これに対し、従来トナーの荷電制御剤として一般的に用いられている中心金属がクロムであるアゾ系クロム錯体化合物を重合性単量体と特定なカーボンブラックと組み合わせて混合した場合には、分散液粘度のコントロールが難しく、ちょっとした添加量の変化ある*

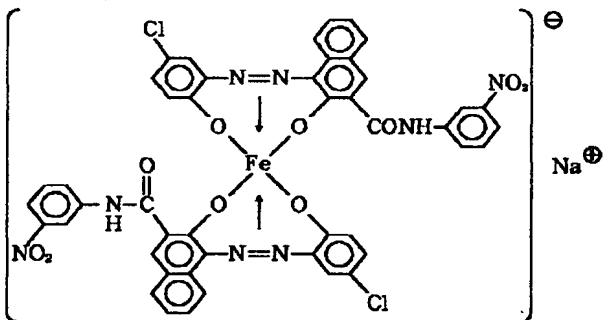
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



アゾ系鉄錯体化合物 (2)



アゾ系鉄錯体化合物 (3)



【0058】

【化16】

*いは、カーボンブラックの分散時間の変化で分散液粘度が著しく変化してしまい、結果として、均一な分散状態を達成するのが非常に難しくなってしまう。

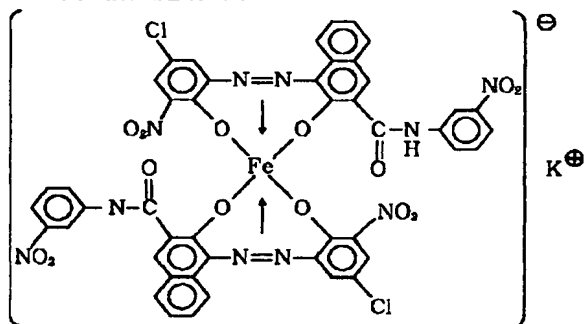
【0056】前記一般式(1)のアゾ系鉄錯体化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

【0057】

【化15】

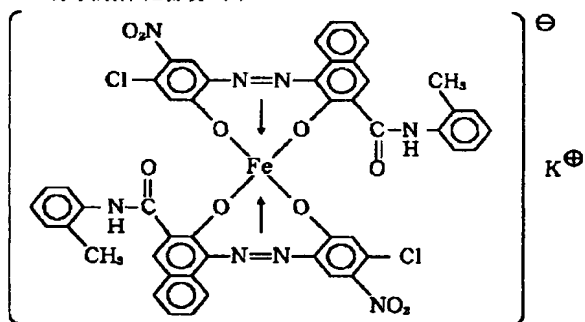
21

アゾ系鉄錯体化合物 (4)

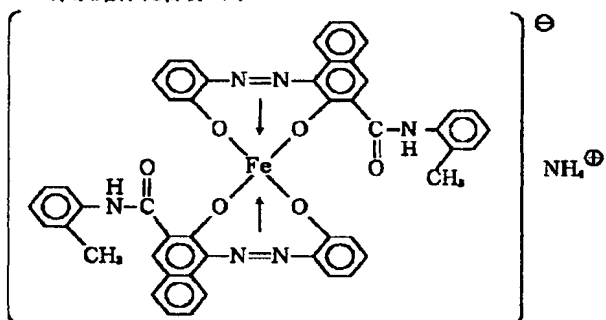


22

アゾ系鉄錯体化合物 (5)



アゾ系鉄錯体化合物 (6)

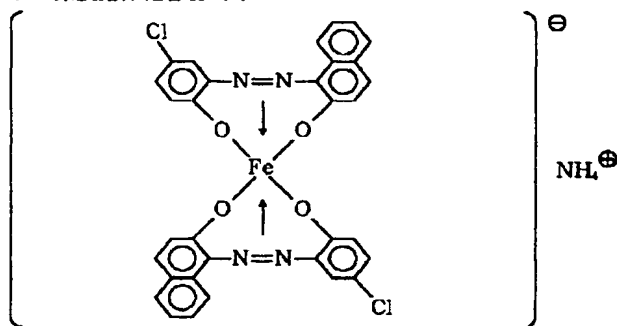


[0059]

[化17]

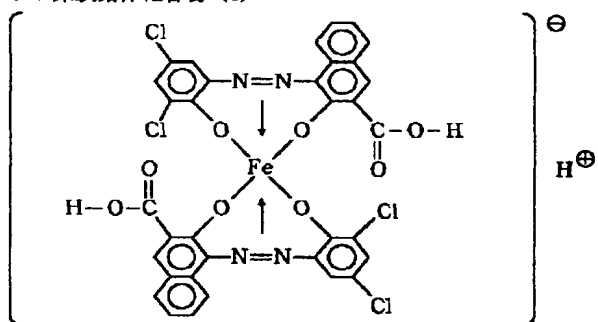
23

アゾ系鉄錯体化合物 (7)

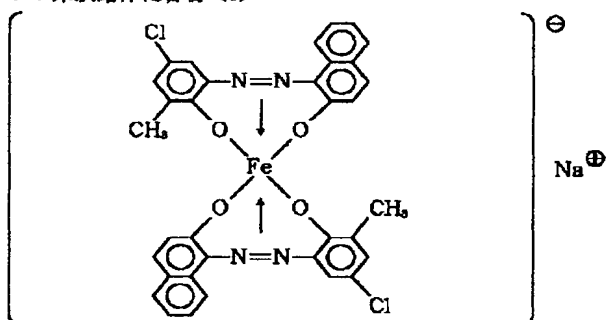


24

アゾ系鉄錯体化合物 (8)



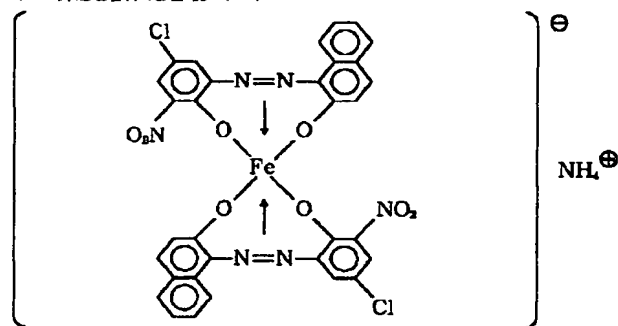
アゾ系鉄錯体化合物 (9)



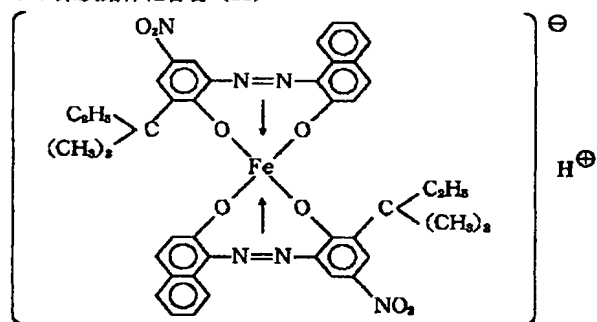
[0060]

[化18]

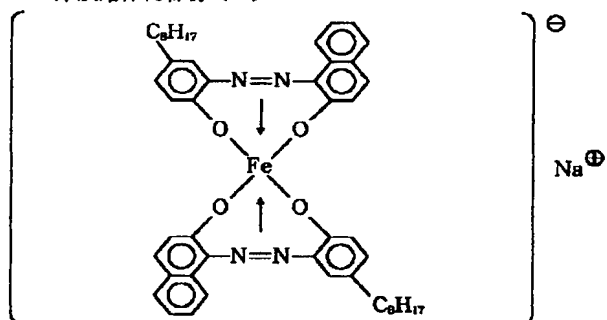
アゾ系鉄錯体化合物 (10)



アゾ系鉄錯体化合物 (11)



アゾ系鉄錯体化合物 (12)



【0061】本発明において、トナー粒子の重量平均粒径 (D_w) は、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが高画像濃度と高画質化の両立の点で良い。

【0062】トナー粒子の重量平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、トナー飛散、カブリ等の欠陥を生じ、 $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、微小ドットの再現性の低下あるいは、転写時の飛び散り等が生じ高画質化の妨げとなる。

【0063】さらに、本発明においては、重合法によりトナー粒子を製造するが、この重合過程で、カーボンブラックは前述の通り重合阻害を生じさせ難いことから、生成されるトナー粒子も超微粉やトナー粒子同士の凝集した粗粉の含有割合が少なく、シャープな粒度分布を有しているものである。

【0064】このトナー粒子の粒度分布として $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が25個数%以下、好ましくは5~20個数%、 $10.1 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が2.0体積%以下、好ましくは0.1~1.3体積%であることが、

トナーの帯電が均一化して好ましい。

【0065】 $4 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が25個数%より多いと、特に、本発明の一例であるクリーナーレスシステムに適用した場合、トナーリユースによってカブリが発生しやすくなる。

【0066】一方、 $10.1 \mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が2.0体積%より多いと、特に、本発明の一例である中間転写体のシステムに適用した場合、飛び散りが発生しやすくなる。

【0067】さらに、本発明において、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態は、トナー断面を透過型顕微鏡で観察した際に、カーボンブラックは、結着樹脂中にトナー中央部の方がトナー表層群より多く存在することが望ましい。

【0068】本発明において、非磁性トナー及び非磁性トナー粒子とは、飽和磁化が $20 \text{Am}^3/\text{kg}$ 以下のトナー及びトナー粒子をいう。

【0069】本発明において、非磁性トナーの体積固有

抵抗値は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ 、さらに好ましくは $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ であることが長期にわたって、トナーの帯電を安定化させる点で良い。

【0070】非磁性トナーの体積抵抗値が $10^{10} \Omega \text{cm}$ 未満の場合には、特に高湿下においてトナーの帯電が低下しやすく、 $10^{16} \Omega \text{cm}$ を超える場合には、特に低湿下で画像面積比率が2%以下のオリジナル原稿を連続プリントした際、画像濃度が低下しやすくなって好ましくない。

【0071】本発明においては、前記トナーを形成する際、使用する重合性単量体中に前記カーボンブラックと前記アゾ系鉄化合物を前分散するマスターバッチ工程における分散液において、特にカーボンブラックの分散性向上の効果が著しい。これは、重合性単量体に対して、カーボンブラックがより高濃度で分散するために粘度が大きくでき、分散効果が大いいためである。

【0072】本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、スチレン、 α -(m -、 p -)-メチルスチレン、 m -(p -)-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン；イソブレン；シクロヘキセン；(メタ)アクリロニトリル；アクリル酸アミドが好ましい。これらは、単独または混合して用いられる。混合して用いる場合には、出版物ポリマーハンドブック第2版I I I - P 139~192 (John Wiley & Sons 社製)に記載の理論ガラス温度(T_g)が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜組み合わせ用いる。理論ガラス転移温度が 40°C 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から好ましくなく、 75°C を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0073】本発明において、トナーの樹脂成分のGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) による分子量分布において、重量平均分子量(M_w)が、好ましくは $5,000 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは $7,000 \sim 500,000$ であることが良く、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、好ましくは $2 \sim 100$ 、より好ましくは $3 \sim 50$ であることが定着ラチチュードが広く、トナー帯電付与部材の汚染防止の点で良い。

【0074】トナーの樹脂成分の重量平均分子量(M_w)が $5,000$ 未満の場合には、高温側の非オフセット領域が狭くなると同時に、トナーの帯電付与部材の汚染が生じやすく、トナーの帯電不良が生じやすい。 $1,000,000$ を超える場合には、定着性が悪化してしまう。

【0075】さらに、トナーの樹脂成分の M_w/M_n が 2 未満の場合には、定着可能温度領域が極端に狭くなり、 100 を超える場合には、フルカラー画像に適用した場合、ブラック画像が沈んだ感じで違和感が生じ、好ましくない。

【0076】本発明に用いられるアゾ系鉄化合物は、荷電制御剤としての機能も有しているが、さらに別の荷電制御剤を併用しても良い。この併用しても良い荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリクスアレーン等が挙げられ、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0077】本発明において、熱定着時の定着部材に対する離型性をよくする目的で、トナー粒子中に炭化水素系化合物であるワックス成分を離型剤として用いることが好ましい。本発明に離型剤として用いられるワックス成分としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、エステルワックス及び、これらの変性物(例えば、酸化物やグラフト処理物)、高級脂肪酸、及びその金属塩、アミドワックスがあげられる。これらワックス類は環球法(JIS K 2531)による軟化点が $40 \sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ を有するものが良い。このワックス成分の軟化点が 40°C 未満の場合にはトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、 130°C を超える場合には離型性の効果が不十分となる。

【0078】これらワックス成分は単独で、または併用してもよく、トナー粒子中の含有量としては、好ましくは $0.1 \sim 50$ 重量%、より好ましくは $0.5 \sim 30$ 重量%であることが良い。

【0079】トナー粒子の重量に対するワックス成分の含有量が 0.1 重量%未満の場合には、含有量が少なく、ワックス成分の添加による定着部材に対する離型性効果が少なく、 50 重量%を超える場合には、ワックスがトナー表面に存在する量が多くなり、トナー帯電付与部材を汚染しやすくなり好ましくない。

【0080】本発明において、非磁性トナーは、前述の重合性単量体の重合によって合成された樹脂に加えて他の樹脂を含有することができる。

【0081】このような他の樹脂をさらに含有する非磁

性トナー粒子は、重合法による非磁性トナー粒子の製造過程において、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物と共にこの他の樹脂を添加して重合性単量体組成物を調製し、この調製された重合性単量体組成物を重合することによって製造することができる。

【0082】例えば、水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用することができないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー粒子中に導入する時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加合体の形とすれば、使用することが可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー粒子中に共存させることは、重合性単量体組成物の水系媒体中での重合時に前述のワックス成分を相分離させ、トナー粒子においてより内包化が強力となり、本発明の目的とするトナーの性能を向上させることが出来るので好ましい態様である。

【0083】この極性官能基を含む高分子重合体のトナー粒子の重量に対する含有量としては、好ましくは1～20重量%、より好ましくは2～16重量%であることが良い。

【0084】この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少な過ぎ、20重量%を超える場合には、ワックスを内包させるのが難しくなり、結果としてトナー帯電付与部材の汚染が早くなり好ましくない。

【0085】この極性官能基を含む高分子重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。重量平均分子量が5,000未満、特に4,000を下回ると、極性官能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現像性や耐ブロッキング性に悪い影響が生じ易くなり好ましくない。

【0086】重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の高分子重合体を重合性単量体組成物中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、より耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0087】本発明において重合法によりトナー粒子を製造するために用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル

の如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0088】この重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5～20重量%であることが、トナーの分子量分布を制御し、かつ反応条件のラチチュードを広げることから好ましい。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0089】トナー粒子を重合法で製造する際に、重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加してトナー粒子を製造することも可能である。

【0090】本発明において、重合工程に用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10重量部を使用することがシャープな粒度分布を達成し、かつトナー粒子を合一させることから好ましい。

【0091】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0092】本発明に係る非磁性トナー粒子は、以下の如き製造方法によって具体的に製造することが可能であ

る。

【0093】重合性単量体中にカーボンブラック及びアゾ系鉄化合物、さらに必要に応じて荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又は超音波分散機の如き混合装置によって均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製する。この調製された重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー又はホモジナイザーの如き混合装置により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明のトナーを用いた画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために重合反応後半、又は、重合反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0094】本発明の非磁性トナー粒子の製造方法においては、前述した通り、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性を向上させるために、マスターバッチ工程を経て重合性単量体組成物を調製する。

【0095】具体的には、第1の重合性単量体100重量部に対して、好ましくは10～40重量部、より好ましくは10～25重量部のカーボンブラック及び好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部のアゾ系鉄化合物を混合して分散させることにより、重合性単量体に対してカーボンブラックを非常に高濃度にして混合できるため、分散液の粘度が高まり、混合時のシェアが充分にかかることから、アゾ系鉄化合物による分散効果との組合わせで、カーボンブラックの分散性を飛躍的に向上させることができる。

【0096】カーボンブラックの混合量が10重量部未満の場合には、アゾ系鉄化合物を使用したとしても分散液の粘度が小さく、十分な分散は達成しにくい。一方、40重量部を超える場合には、分散液の粘度をコントロールしずらくなり、結果として分散が不均一になりやすい。

【0097】アゾ系鉄化合物の混合量が0.2重量部未満の場合には、分散液の粘度を高める効果が不十分であり、一方、5重量部を超える場合には、逆にまた粘度が低下してしまい分散が不均一になりやすい。

【0098】この第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物、必要に応じてワックス成分及び/又は荷電制御剤を含有する(マスターバッチ)分散液

の粘度は、好ましくは100～2000センチポイズ、より好ましくは150～1600センチポイズであることが良い。

【0099】この分散液の粘度が100センチポイズ未満の場合には、粘度が低すぎ分散のシェアがかからず、カーボンブラックの均一分散が難しくなる。一方、2000センチポイズを超える場合には、粘度が高すぎ、均一な分散状態が維持しにくくなると同時に、排出性も悪化し、生産性が低下してしまう。

10 【0100】この分散液を第2の重合性単量体及びさらに必要に応じてワックス成分、極性官能基を含む高分子重合体、荷電制御剤、重合開始剤及びその他の添加剤と混合して重合性単量体組成物を調製する。

【0101】この分散液100重量部に対する第2の重合性単量体の混合量は、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部であることが、マスターバッチ成分の第2の重合性単量体への均一分散性の点で良い。

20 【0102】この第2の重合性単量体の混合量が20重量部未満の場合には、均一に分散するまでに時間を要し、100重量部を超える場合には、カーボンブラックの再凝集等が生じやすくなり、やはり均一分散に時間がかかってしまう。

【0103】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するカーボンブラックの含有割合は、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%であることがトナーの着色力及びトナーの帯電安定化の点で良い。

30 【0104】重合性単量体組成物中でのカーボンブラックの含有割合が、2重量%未満の場合には、高画像濃度を達成するのが難しくなり、20重量%を超える場合には、特に高湿下でのトナーの帯電が低くなりやすい。

【0105】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するアゾ系鉄化合物の含有割合は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

40 【0106】重合性単量体組成物中でのアゾ系鉄化合物の含有割合が0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がらずに、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはりカーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

【0107】次に、本発明に係る各種測定方法について説明する。

【0108】(1)カーボンブラックのDBP吸油量の測定

JIS 4656/1に準じて測定する。

50 【0109】(2)カーボンブラックの窒素吸着による

比表面積の測定

JIS 4652に準じて測定する。

【0110】(3) カーボンブラックの揮発分の測定

JIS 1126に準じて測定する。

【0111】(4) カーボンブラックの平均一次粒径の測定

透過型顕微鏡で、30,000倍の倍率で断面の拡大写真を取り、100個粒子の平均値を算出する。

【0112】(5) トナーの重量平均粒径 (D_w) 及び4.0 μm 以下のトナー粒子の個数%及び10.1 μm 以上のトナー粒子の体積%の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンタT A-11あるいはコールターマルチサイザー11(コールター社製)を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー11(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェース(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-11(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解液水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準(各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする)の重量平均粒径(D_w)及び個数分布から求めた4.0 μm 以下のトナー粒子の個数%及び体積分布から求めた10.1 μm 以上のトナー粒子の体積%を求めた。

【0113】(6) カーボンブラックの分散度合の観察

透過型顕微鏡で、トナーの断面を30,000倍の倍率で拡大写真を取り、分散状態を相対評価する。

【0114】(7) トナー及びトナーの体積抵抗値の測定

図6に示すセルを用いて測定した。図6に示す測定装置において、161は下部電極を示し、162は上部電極を示し、163は測定サンプルを示し、164は電流計を示し、165は電圧計を示し、166は定電圧装置を示し、167は絶縁物を示し、図6に示すセルを用いて測定した。すなわち、セルaにサンプルを充填し、該充填サンプル163に接するように下部電極161及び上部電極162を配し、該電極間に1000Vの直流電圧を印加し、その時流れる電流を電流計で測定することにより求めた。その測定条件は、充填サンプルのセルとの接触面積 $S=2\text{cm}^2$ 、厚み $d=3\text{mm}$ 、上部電極の荷

重15kg重とする。

【0115】(8) トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体のGPCによる分子量分布

トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体の具体的なGPCの測定方法としては、予めトナー粒子をソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、必要により、トナー粒子に添加するワックスは溶解するが、樹脂成分は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルムを加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液をボア径が0.3 μm の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。

【0116】得られた分子量分布から重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を算出する。

【0117】(9) マスターバッチ分散液の粘度の測定

ハーケ社製VT500を使用し、センサーとしてMVDINを用い、30℃の条件下で60rpmの回転数にて測定する。

【0118】(10) 磁性トナー及び磁性トナー粒子の磁気特性の測定

装置は、BHU-60型磁化測定装置(理研測定製)を用いる。測定試料は約1.0g秤量し内径7mm ϕ 、高さ10mmのセルにつめ、前記の装置にセットする。測定は印加磁場を徐々に加え最大3,000エルステッドまで変化させる。次いで、印加磁場を減少せしめ、最終的に記録紙上に試料のヒステリシスカーブを得る。これより、飽和磁化を求める。

【0119】本発明のトナーを用いた画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0120】図3は、本発明の画像形成方法を実施可能な画像形成装置の概略図を示す。

【0121】画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0122】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について図4に示す第1画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0123】第1の画像形成ユニットPaは、潜像担持体としての電子写真感光体ドラム1aを具備し、この感光体ドラム1aは矢印a方向へ回転移動される。2aは帯電手段としての一次帯電器であり、感光体ドラム1aと非接触のコロナ帯電器が用いられている。17aは、一次帯電器2aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム1aに静電潜像を形成するための潜像形成手段

としてのレーザー光を回転することによって走査するポリゴンミラーである。3aは、感光体ドラム1a上に担持されている静電潜像を現象してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像器でありカラートナーを保持している。4aは、感光体ドラム1aの表面に形成されたカラートナー画像をベツト状の転写材担持体8によって搬送されて来る転写材6の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード4aは、転写材担持体8の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0124】5aは、転写後に感光体ドラム1aの表面に残存するカラートナーを除去するためのクリーニング手段であり、クリーニング手段5aは、感光体ドラム1aの表面に当接してカラートナーを除去するためのクリーニングブレード及び除去したカラートナーを回収保有的ためのクリーナーを有している。21aは感光体ドラム1aの表面を除電するための除電手段としてのイレース露光器である。

【0125】この第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器2aによって感光体ドラム1aの感光体を均一に一次帯電した後、潜像形成手段17aにより感光体に静電潜像を形成し、現像器3aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材6を担持搬送するベツト状の転写材担持体8の裏面側に当接する転写ブレード4aから転写バイアスを印加することによって転写材6の表面に転写する。

【0126】感光体上に存在するカラートナーは、クリーニング手段5のクリーニングブレードによって感光体上から除去されクリーナーによって回収され、感光体は、イレース露光器21aによって除電され、再度、上記画像形成プロセスが行なわれる。

【0127】画像形成装置においては、図3に示すように上記のような第1の画像形成ユニットPaと同様の構成であり、現像器に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにマゼンタトナー、第2の画像形成ユニットPbにシアントナー、第3の画像形成ユニットPcにイエロートナー及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器14によって転写材担持体8上から転写材6が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器7に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0128】定着器7は、一対の定着ローラー71と加

圧ローラー72を有し、定着ローラー71及び加圧ローラー72は、いずれも内部に加熱手段75及び76を有している。73、74は各定着ローラー上の汚れを除去するウェツプであり、77は、シリコンオイルの如き離型性オイル78を定着ローラー71の表面に塗布するためのオイル塗布手段としての塗布ローラーである。

【0129】転写材6上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器7の定着ローラー71と加圧ローラー72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材6上に定着される。

【0130】尚、図3において、転写材担持体8は、無端のベツト状部材であり、このベツト状部材は、10の駆動ローラーによって矢印e方向に移動するものである。9は、転写ベツトクリーニング装置であり、11はベツト従動ローラーであり、12は、ベツト除電器である。13は転写材ホルダー60内の転写材6を転写材担持体8に搬送するための一対のレジストローラー13である。17は、ポリゴンミラーであり、図示しない光源装置から発せられたレーザー光をこのポリゴンミラーによって走査し、反射ミラーによって光束を交向した走査光を感光体ドラムの母線上に集光するfθレンズを介して画像信号に応じた潜像の形成を行なう。

【0131】本発明においては、感光体を一次帯電するための帯電手段としては、コロナ帯電器の如き感光体に非接触で帯電を行なう非接触帯電部材とローラー、ブレードまたは磁気ブラシの如き感光体に接触して帯電を行なう接触帯電部材のいずれを用いることも可能であるが、帯電時のオゾンの発生量を制御できる点で接触帯電部材を用いることが好ましい。

【0132】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラー状の転写ローラーの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0133】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行なう非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0134】しかしながら、転写バイアス時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることがより好ましい。

【0135】本発明の非磁性トナーは、上記の画像形成装置のブラックトナーを有する画像形成ユニットに用いられるものであり、有彩色のカラートナーと組み合わせるカラー画像又はフルカラー画像の形成に或いは、ブラックトナーのみにより、モノクロ画像の形成に用いられるものである。

【0136】上記の画像形成装置においては、中間転写体を用いず潜像担持体上に形成されたトナー画像を直接

記録材に転写するタイプの画像形成方法を採用するものである。

【0137】次に、潜像保持体上に形成されたトナー画像を中間転写体に第1の転写を行ない、中間転写体上に転写されたトナー画像を記録材に第2の転写を行なう画像形成方法について、図5に示す画像形成装置を用いて説明する。

【0138】図5において、潜像保持体としての感光体ドラム141に対抗し接触回転する帯電ローラー142により感光体ドラム141上に表面電位を持たせ露光手段143により静電潜像を形成する。静電潜像は現像器144、145、146、147によりマゼンタトナー、シヤントナー、イエロートナー及びブラックトナーの4色のトナーによって、現像されトナー画像が形成される。該トナー画像は一色ごとに中間転写体148上に転写され、複数回繰り返されることにより、多重トナー像が形成される。

【0139】中間転写体148はドラム状のものが用いられ、外周面に保持部材を張設したもの、基材上に導電付与部材、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、炭化珪素又は酸化チタン等を十分分散させた弾性層（例えばニトリルブタジエンラバー）を有するものが用いられる。ベルト状の中間転写体を用いても良い。

【0140】中間転写体148は硬度が10～50度（JIS K-6301）の弾性層150から構成されることや、転写ベルトの場合では転写材（記録材）への転写部でこの硬度を有する弾性層150を持つ支持部材155で構成されていることが好ましい。

【0141】感光体ドラム141から中間転写体148への転写は、電源149より中間転写体148の支持部材としての芯金155上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー画像の転写が行なわれる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラー帯電を利用しても良い。

【0142】中間転写体148上の多重トナー画像は、転写手段151により記録材S上に一括転写される。転写手段はコロナ帯電器や転写ローラー、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0143】トナー画像を有する記録材Sは、加熱体156を内部に有する定着部材としての定着ローラー157とこの定着ローラー157と圧接する加圧ローラー158とを有する加熱定着装置の定着ローラー157と加圧ローラー158との当接ニップ部を、記録材Sが通過することにより、記録材Sにトナー画像の定着が行なわれる。

【0144】本発明の非磁性トナーは、上記の画像形成装置の現像器144、145、146及び147のうちの1つの現像器がブラックトナーとして用いられ、残りの3つの現像器には、3色の有彩色のカラートナーが用いられるものである。そして本発明の非磁性トナーは、

有彩色のカラートナーとを組み合わせてカラー画像又はフルカラー画像の形成に或いはブラクトナーのみによりモノクロ画像の形成に用いられるものである。

【0145】次に本発明に使用可能な現像器の構成について図面を用いて詳細に説明する。

【0146】本発明において、現像領域で感光体表面に現像剤担持体に担持される現像剤を接触させて現像を行なう接触現像方式と、現像領域で感光体表面に現像剤担持体に担持されている現像剤を感光体と現像剤層が非接触となるような間隔に設定した現像剤担持体から飛翔させて現像を行なう非接触ジャンピング現像方式のいずれを用いることも可能である。

【0147】接触現像方式としては、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を用いる現像方法と一成分系現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0148】接触二成分系現像方法としては、トナーと磁性キャリアとを混合した二成分系現像剤を例えば図8に示すような現像装置120を用い、現像を行なうことができる。

【0149】現像装置120は、二成分系現像剤128を収納する現像容器126、現像容器126に収納されている二成分系現像剤128を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体としての現像スリーブ121、現像スリーブ121上に形成されるトナー層の層厚を規制するための現像剤層厚規制手段としての現像ブレード127を有している。

【0150】現像スリーブ121は、非磁性のスリーブ基体122内にマグネット123を内包している。

【0151】現像容器126の内部は、隔壁130によって現像室（第1室） R_1 と攪拌室（第2室） R_2 とに区画され、攪拌室 R_2 の上方には隔壁130を隔てトナー貯蔵室 R_3 が形成されている。現像室 R_1 及び攪拌室 R_2 内には現像剤128が収容されており、トナー貯蔵室 R_3 内には補給用トナー（非磁性トナー）129が収容されている。なお、トナー貯蔵室 R_3 には補給口131が設けられ、補給口131を経て消費されたトナーに見合った量の補給用トナー129が攪拌室 R_2 内に落下補給される。

【0152】現像室 R_1 内には搬送スクリュウ124が設けられており、この搬送スクリュウ124の回転駆動によって現像室 R_1 内の現像剤128は、現像スリーブ121の長手方向に向けて搬送される。同様に、攪拌室 R_2 内には搬送スクリュウ125が設けられ、搬送スクリュウ125の回転によって、補給口131から攪拌室 R_2 内に落下したトナーを現像スリーブ121の長手方向に沿って搬送する。

【0153】現像剤128は、非磁性トナーと磁性キャリアとを有した二成分系現像剤である。

【0154】現像容器126の感光体ドラム119に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像ス

リブ121が外部に吐出し、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間には間隙が設けられている。非磁性材にて形成される現像スリーブ121には、バイアスを印加するためのバイアス印加手段132が配置されている。

【0155】スリーブ基体122に固定された磁界発生手段としてのマグネットローラー、即ち磁石123は、上述したように、現像磁極 S_1 とその下流に位置する磁極 N_1 と、現像剤128を搬送するための磁極 N_2 、 S_2 、 N_3 とを有する。磁石123は、現像磁極 S_1 が感光体ドラム119に対抗するようにスリーブ基体122内に配置されている。現像磁極 S_1 は、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0156】現像スリーブ121の上方に配置され、現像スリーブ121上の現像剤128の層厚を規制する規制ブレード127は、アルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で作製される。非磁性ブレード127の端部と現像スリーブ121面との距離Aは300~1000 μm 、好ましくは400~900 μm である。この距離が300 μm より小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行なうのに必要な現像剤を塗布することができず濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためには、400 μm 以上が好ましい。1000 μm より大きいと現像スリーブ121上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、感光体ドラム119への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性の現像ブレード127による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなるという問題点がある。

【0157】この二成分系現像装置120の現像は、交番電界を印加しつつ、トナーと磁性キャリアとにより、構成される磁気ブラシ潜像担持体（例えば、感光体ドラム）119に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）121と感光体ドラム119との距離（S-D間距離）Bは100~1000 μm であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μm より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μm を超えると磁石 S_1 からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0158】交番電界のピーク間の電圧は500~5000Vが好ましく、周波数は500~10000Hz、好ましくは500~3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波

形としては三角波、矩形波、正弦波、或いはDuty比を変えた波形から選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度がえられにくく、非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0159】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0160】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V~500Vが好ましく用いられる。

【0161】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0162】十分が画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行なうために現像スリーブ121上の磁気ブラシの感光体ドラム119との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3~8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックが起き機械の動作を留めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材127と現像スリーブ121との距離Aを調整したり、現像スリーブ121と感光体ドラム119との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0163】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図9に示すような現像装置80を用い現像することが可能である。

【0164】現像装置80は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤88を収容する現像容器81、現像容器81に収納されている一成分現像剤88を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体82、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー85、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード86、現像容器81内の現像剤88を攪拌するための攪拌部材87を有している。

【0165】現像剤担持体上82としては、ローラー基体83上に、発泡シリコンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層84を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0166】この弾性ローラー82は、潜像保持体としての感光体ドラム89の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤88により感光体に形成されている静電潜像を現像する共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤88を回収する。

【0167】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行なわれる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0168】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しのにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は100%以上が良い。

【0169】現像剤層厚規制部材186は、現像剤担持体182の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0170】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、銅の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0171】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0172】供給ローラー85はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、

順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。

【0173】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び／又は交流の現像バイアスを印加して現像することが好ましい。

【0174】次に非接触ジャンピング現像方式について説明する。

【0175】非接触ジャンピング現像方式としては、非磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0176】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図10に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0177】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器17

1、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を攪拌するための攪拌部材175を有している。

【0178】169は静電潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0179】現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものと、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0180】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0181】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3～25kg/m、好ましくは0.5～12kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分

分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が 25 kg/m を超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を $0.3\sim 25\text{ kg/m}$ に調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0182】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0183】本発明において、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができて好ましい。

【0184】この非磁性一成分現像方法において、ブレ*

カーボンブラック一覧

No.	粒径 [μ]	比表面積 [m^2/g]	DBP 吸油量 [$\text{m l}/100\text{g}$]	揮発分 [%]
a	40	50	140	1.5
b	27	80	123	0.9
c	26	90	50	1.0
d	26	130	110	1.0
e	18	265	120	1.2
f	28	90	99	3.0
g	56	45	45	0.6
h	66	28	66	1.0

【0189】

*ードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 β よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち図10に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172と潜像保持体169との間に交番電場又は交番電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から潜像保持体への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0185】

【実施例】以下、トナーの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0186】＜実施例1～8及び比較例1～8＞

(マスターバッチ分散液1～17の調製) 下記表2に示す通り、スチレン単量体 2000 g に対して、カーボンブラックa～h及び分散液をそれぞれ表2に示す種類及び添加量で組み合わせたものをアトライター1S（三井鉱山社製）に添加し、 2 mm のジルコニアビーズを用いて、 200 rpm にて温度 25°C で 180 分間攪拌を行ない、スチレン単量体にカーボンブラック及び分散液が分散されたマスターバッチ分散液1～17を作製した。

【0187】用いたカーボンブラックの各種物性値を下記表1に示す。

【0188】

【表1】

【表2】

マスターバッチ処方一覧

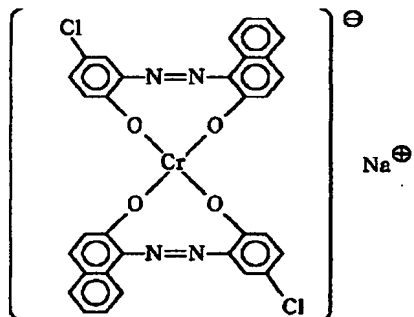
マスターバッチ 分散液 No	スチレン単量体 添加量 [g]	カーボ ブラック 添加量	カーボブラック 添加量A [g]	分散剤種	分散液 添加量B [g]	A/B	粘度 [mPa・s]
1	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	510
2	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (1)	80	3.75	250
3	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (1)	20	15.0	400
4	2000	b	300	Ti系鉄化合物 (2)	40	7.5	680
5	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (7)	40	7.5	480
6	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (8)	40	7.5	500
7	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (1)	10.0	3.0	90
8	2000	a	300	Ti系鉄化合物 (1)	7.5	40.0	110
9	2000	a	300	— (使用せず)	—	—	10
10	2000	c	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	120
11	2000	d	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	560
12	2000	e	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	*1 —
13	2000	f	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	200
14	2000	g	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	160
15	2000	h	300	Ti系鉄化合物 (1)	40	7.5	100
16	2000	i	300	下記式で示される Ti系鉄化合物 *2	40	7.5	120
17	2000	i	300	ジターシャリー ブチルサリチル 酸の亜鉛化合物	40	7.5	100

*1: なお、No. 12はマスターバッチの粘度が高すぎて通常の状態では取り出せず、使用不可であった。

*2: アゾ系クロム化合物

[0190]

[化19]



[0191] (トナーA～Pの調製) イオン交換水710gに、0.1M- Na_2PO_4 水溶液450gを投入し、60℃に加温した後、TK式ホモキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- CaCl_2 水溶液68gを徐々に添加

し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

[0192] 次に、表3に示す各処方を60℃に加温し、攪拌して均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

[0193] そして、前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、黒色トナーを得た。

[0194] 得られた各黒色トナー粒子98.5重量部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g である疎水性シリカを1.5重量部外添し、懸濁重合黒色トナーA～Pを得た。このトナー5重量部に対して、アクリルコートされたフェライトキャリア95重量部を混合し、現像剤とした。

[0195] なお、重合性単量体組成物の調製時に添加

する飽和ポリエステル樹脂としては、プロポキシ化ビスフェノールとテレフタル酸を縮合し得られた、 $M_w = 11000$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 、酸価10のポリエステル樹脂を用いた。

*【0196】得られたトナーA～Pの処方及び各種物性を表3に示す。

【0197】

* 【表3】

トナー	処方										物性				
	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	MW	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	平均分子量 分散度 (g)	トナー粒子 平均径 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)
	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	分散液 濃度 (g)	分散液 分級度 (g)	トナー粒子 平均径 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)	トナー粒子 分散度 (μm)
A	1	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.5	10.5	0.4	0	3×10^3
B	2	118.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	1.5	3.9	11.6	6.3	11.2	0.2	0	4×10^3
C	3	116.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.4	3.9	11.7	7.0	11.5	0.6	0	3×10^3
D	4	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.8	11.8	0.4	0	7×10^3
E	5	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.6	12.5	0.8	0	2×10^3
F	6	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.7	13.2	0.9	0	3×10^3
G	7	120.0	68.0	34.0	10.0	30.0	6.5	2.2	4.3	13.0	6.8	18.5	1.3	0	8×10^3
H	8	115.4	68.0	34.0	10.0	30.0	6.7	0.2	4.4	13.3	6.8	18.2	1.2	0	9×10^3
I	9	116.0	68.0	34.0	10.0	30.0	6.9	0	3.9	11.8	6.8	26.7	0.3	0	3×10^3
J	10	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.5	21.2	0.6	0	2×10^3
K	11	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.8	25.2	1.6	0	5×10^3
L	13	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.8	24.1	2.2	0	7×10^3
M	14	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.7	16.3	0.6	0	7×10^3
N	15	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.8	19.8	0.5	0	9×10^3
O	16	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.8	27.2	0.8	0	8×10^3
P	17	117.0	68.0	34.0	10.0	30.0	5.8	0.8	3.9	11.7	6.7	26.6	1.3	0	7×10^3

【0198】(トナーの評価)上記のトナーを以下の手順で評価を行った。

【0199】(1)製造時のトナー粒子の合一及び凝集の製造安定性を評価した。

【0200】評価は、10.1 μm 以上のトナー粒子の体積%で行う。

【0201】下記の評価基準に基づいて評価を行う。

ランク1: 0.5体積%以下

ランク2: 0.5体積%超1.0体積%以下

ランク3: 1.0体積%超1.5体積%以下

ランク4: 1.5体積%超2.0体積%以下

ランク5: 2.0体積%超

(2)トナー粒子の帯電特性について評価を行った。

40 【0202】疎水性シリカを外添する前のトナー粒子5重量部とアクリルコートされたフェライトキャリア95重量部とを混合して調製した混合物を用いて、下記の測定方法に基づいてトナー粒子の帯電量を測定した。

【0203】本発明におけるトナー粒子の帯電量の測定法を以下に図7に沿って説明する。

【0204】23℃、相対湿度60%環境下、上記の調製したキャリアとトナー粒子の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製の瓶に入れ50回手で震盪する。次いで、底に500メッシュのスクリーン93のある金属製の測定容器92に前記混合物1.0～1.2g

を入れ、金属性のフタ174をする。この時の測定容器92全体の質量を秤り W_1 (g)とする。次に吸引機91 (測定容器92と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口97から吸引し風量調節弁96を調節して真空計95の圧力を2450hPa (250mmHg)とする。この状態で1分間吸引を行いトナーを吸引除去する。この時の電位計99の電位をV (ボルト)とする。ここで98はコンデンサーであり容量をC (μ F)とする。また吸引後の測定容器全体の質量を秤り W_2 (g)とする。このトナーの摩擦帯電量 (mC/kg)は、下式の如く計算される。

摩擦帯電量 (mC/kg) = $C \cdot V / (W_1 - W_2)$ *

ランク1: 0.40 mg/cm^2 以上0.45 mg/cm^2 未満

ランク2: 0.45 mg/cm^2 以上0.50 mg/cm^2 未満

ランク3: 0.50 mg/cm^2 以上0.60 mg/cm^2 未満

ランク4: 0.60 mg/cm^2 以上0.70 mg/cm^2 未満

ランク5: 0.70 mg/cm^2 以上

【0208】評価結果を表4に示す。

※【表4】

【0209】

※

評 価 結 果

	トナー種	(1) 製造安定性	(2) 帯電量 [mC/kg]	(3) 着色力 [mg/cm ²]	備考
実施例1	A	1	-31	1 (0.42)	
実施例2	B	1	-29	1 (0.41)	
実施例3	C	1	-30	1 (0.42)	
実施例4	D	1	-28	1 (0.40)	
実施例5	E	2	-26	2 (0.46)	
実施例6	F	2	-25	2 (0.47)	
実施例7	G	3	-20	3 (0.52)	
実施例8	H	3	-18	3 (0.53)	
比較例1	I	1	-10	4 (0.65)	
比較例2	J	1	-15	4 (0.60)	
比較例3	K	4	-14	3 (0.59)	
比較例4	L	5	-	-	トナー粒子製造時に合 成集し取り出し不能
比較例5	M	1	-11	5 (0.71)	
比較例6	N	1	-12	5 (0.75)	
比較例7	O	2	-25	4 (0.63)	
比較例8	P	3	-23	4 (0.61)	

【0210】(マゼンタトナーの製造例) 実施例1において、カーボンブラックの代わりにキナクリドン顔料、アゾ系鉄化合物の代わりにジ-ターシャリーブチルサルチル酸のアルミ化合物を使用する以外は同様にして重量平均粒径6.5 μ mのマゼンタトナー1を得た。

【0211】(シアントナーの製造例) マゼンタトナーの製造例で用いたキナクリドン顔料に変えて、2/3倍量のフタロシアニン顔料を用いることを除いては、同様

にして重量平均粒径6.6 μ mのシアントナー1を得た。

【0212】(イエロートナーの製造例) マゼンタトナーの製造例で用いたキナクリドン顔料に変えて、イエロー顔料を用いることを除いては、同様にして重量平均粒径6.7 μ mのイエロートナー1を得た。

【0213】<実施例9>画像形成装置として図3に示す構成の装置を使用し、第1画像形成ユニットPa、第

2画像形成ユニットP b、第3画像形成ユニットP c及び第4画像形成ユニットP dのそれぞれの現像器3 a、3 b、3 c及び3 dに図8に示す現像方式の現像システムを採用して、現像器3 aにマゼンタトナー1、現像器3 bにシアントナー、現像器3 cにイエロートナー1及び現像器3 dにブラックトナーとして上記で製造した非磁性トナーAをそれぞれ用いてフルカラー画像の形成を行った。

【0214】その結果、カブリもなく、高画像濃度で鮮明な再現性を有するフルカラー画像が得られた。

【0215】＜実施例10＞画像形成装置として図5に示す構成の装置を使用し、現像器144、145、146及び147に、図10に示す現像方式の現像システムを採用し、現像器144にマゼンタトナー1、現像器145にシアントナー1、現像器146にイエロートナー1及び現像器147にブラックトナーとして、上記で製造した非磁性トナーAをそれぞれ用いてフルカラー画像の形成を行った。

【0216】その結果、中間転写体を用いても、飛び散り等のないライン再現性に優れたフルカラー画像が得られた。

【0217】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の非磁性トナーは、着色力が高く、帯電性に優れており、良好な画像形成を行なうことができる。

【0218】さらに、本発明の非磁性トナー粒子の製造方法においては、水系重合法でトナー粒子を作製する際、カーボンブラックの分散性に優れ、且つ安定したトナー粒子が得られ、着色力が高く、帯電性が良好なトナー粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アゾ系鉄錯体化合物の添加量と粘度の相関関係を示す図である。

【図2】カーボンブラックの吸油量と粘度の相関関係を示す図である。

【図3】本発明に使用した画像形成装置を示す概略図である。

【図4】第1の画像形成ユニットの概略図である。

【図5】本発明に使用した画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図6】トナーの体積抵抗の測定に用いる装置の説明図である。

【図7】トナー粒子の帯電量の測定に用いる装置の説明図である。

【図8】二成分系現像剤を用いる画像形成装置の概略図である。

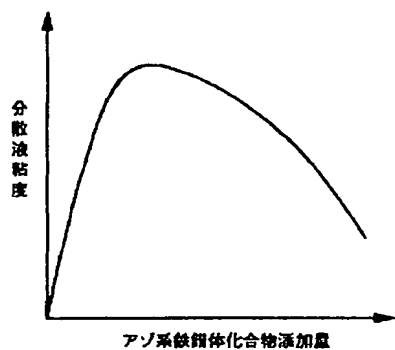
【図9】接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

【図10】非接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

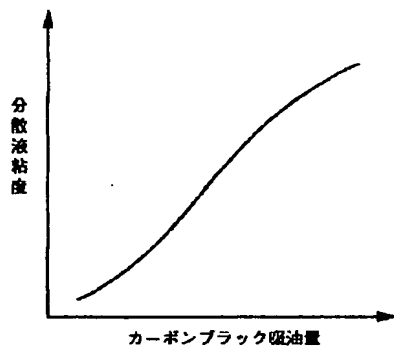
【符号の説明】

- | | | |
|----|------------------------|------------|
| 10 | P a, P b, P c, P d | 画像形成部 |
| | 1 a, 1 b, 1 c, 1 d | 感光ドラム |
| | 2 a, 2 b, 2 c, 2 d | ドラム帯電器 |
| | 3 a, 3 b, 3 c, 3 d | 現像器 |
| | 4 a, 4 b, 4 c, 4 d | 転写帯電器 |
| | 5 a, 5 b, 5 c, 5 d | 感光体クリーニング部 |
| | 6 | 記録材 |
| | 7 | 定着部 |
| | 8 | 記録材担持体 |
| | 9 | 転写クリーニング装置 |
| 20 | 10 | ベルト駆動ローラー |
| | 11 | ベルト従動ローラー |
| | 12 | ベルト除電器 |
| | 13 | レジストローラー |
| | 14 | 分離帯電器 |
| | 15 | 剥離帯電器 |
| | 16 | ファープラシ |
| | 17 | ポリゴンミラー |
| | 18 | 分離爪 |
| | 21 a, 21 b, 21 c, 21 d | 露光ランプ |
| 30 | 22 a, 22 b, 22 c, 22 d | 電位センサー |
| | 31 a, 31 b, 31 c, 31 d | フォトセンサー |
| | 41 a, 41 b, 41 c, 41 d | 転写押圧部材 |
| | 60 | 記録紙カセット |
| | 71 | 定着ローラー |
| | 72 | 加圧ローラー |
| | 73 | クリーニング装置 |
| | 74 | クリーニング装置 |
| | 75 | ヒーター |
| | 76 | ヒーター |
| 40 | 77 | オイル塗布ローラー |
| | 78 | オイル溜め |
| | 79 | サーミスター |

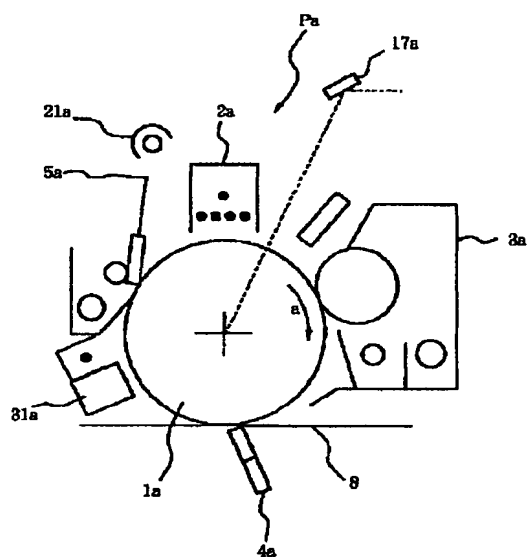
【図1】



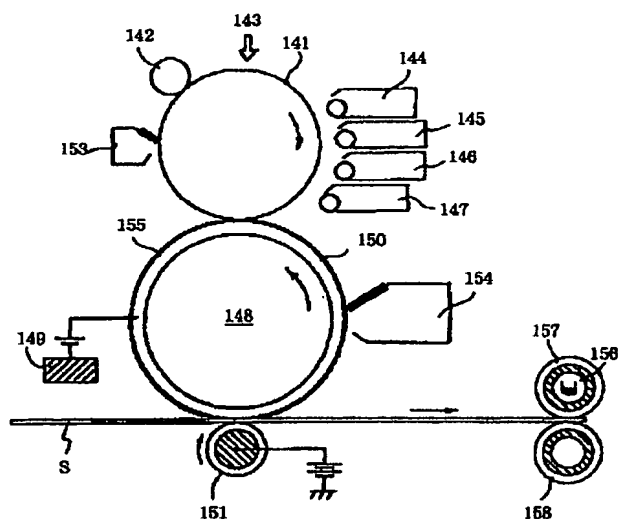
【図2】



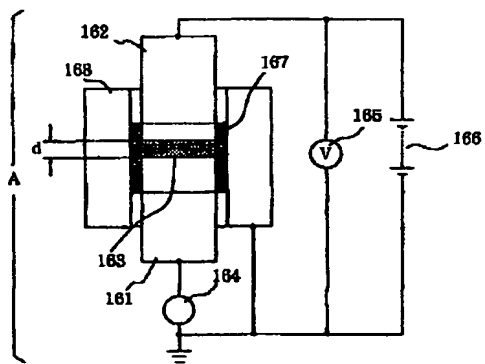
【図4】



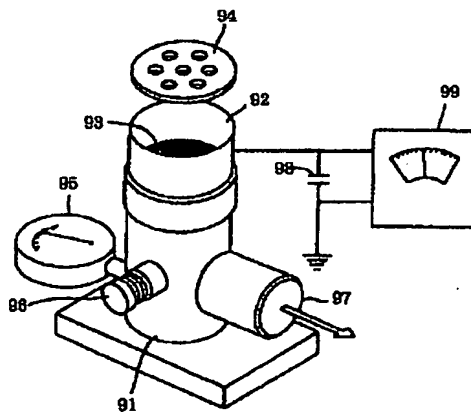
【図5】



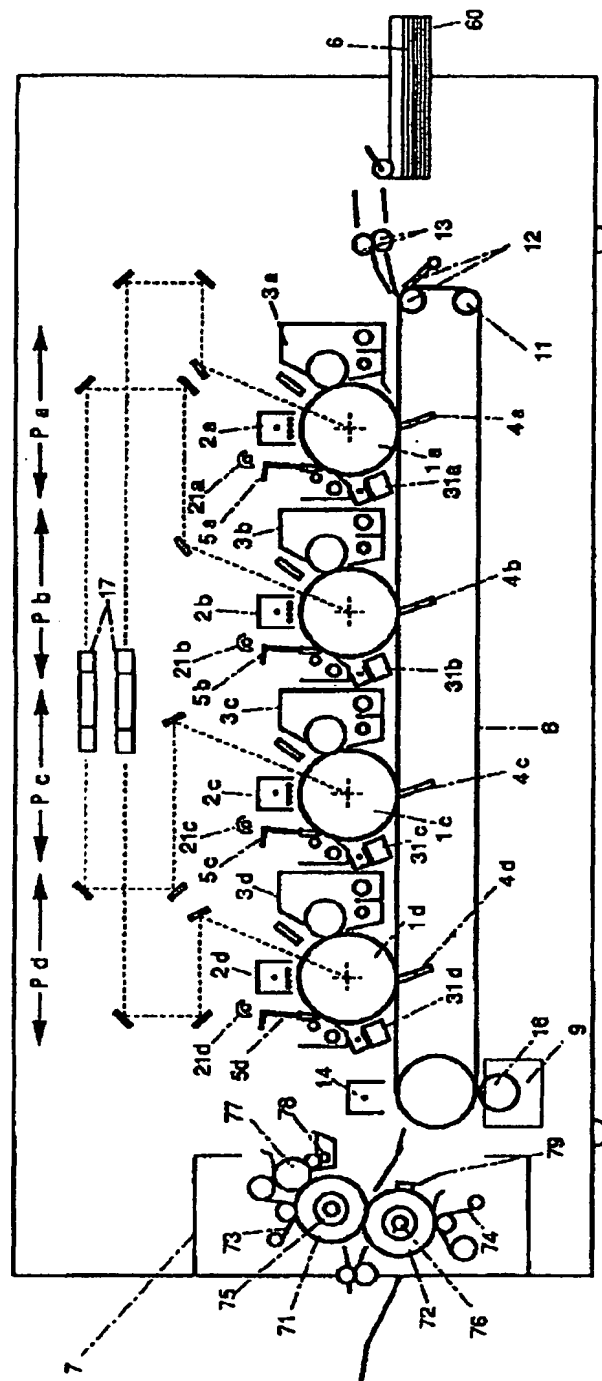
【図6】



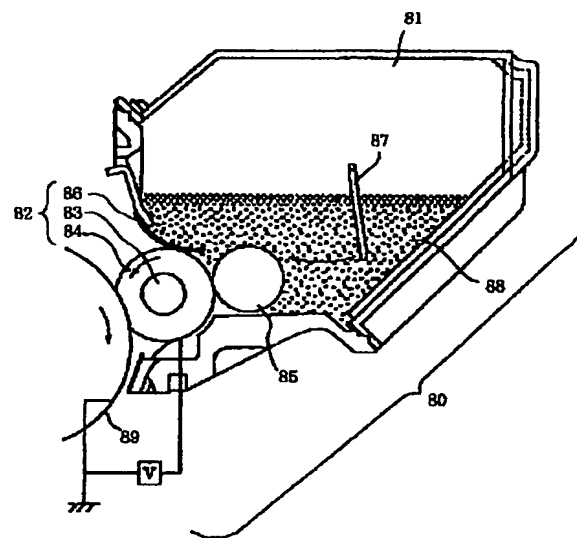
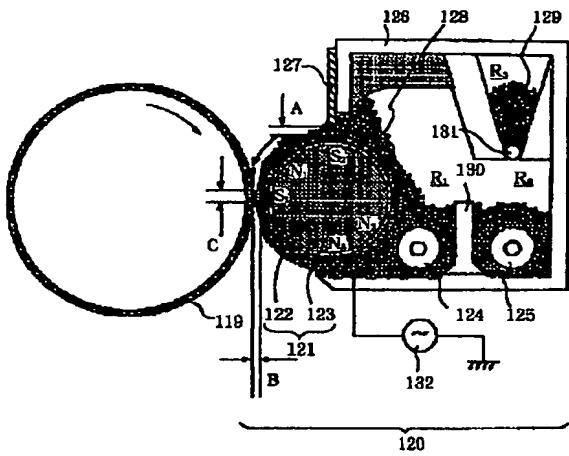
【図7】



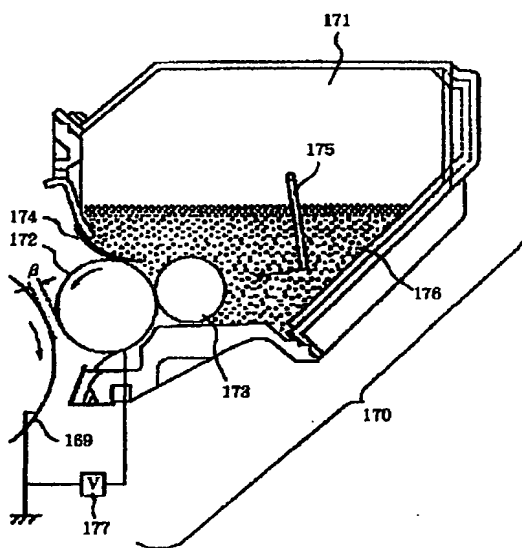
【图3】



【图9】



【圖 10】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.